



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

①⑫ **Offenlegungsschrift**
①⑩ **DE 198 58 694 A 1**

⑤ Int. Cl.7:
B 31 B 1/62
B 31 B 3/62
B 65 B 51/10
C 09 J 163/00
C 09 J 133/04

②① Aktenzeichen: 198 58 694.9
②② Anmeldetag: 18. 12. 1998
④③ Offenlegungstag: 21. 6. 2000

DE 198 58 694 A 1

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Onusseit, Hermann, Dr., 42781 Haan, DE; Huver,
Thomas, Dr., 40625 Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verwendung reaktiv aushärtender Kleberkomponenten in Schmelzklebern für die Kartonagenverpackung

⑤⑦ Die Lehre der Erfindung betrifft die Verwendung von strahlenhärtbaren und/oder feuchtigkeitshärtenden Reaktivkleber-Komponenten in lösungsmittelfreien Schmelzklebern für den vereinfachten und gebrauchssicheren Verschluss von Kartonagenverpackungen und Faltschachteln mit hoher Wärmestandfestigkeit der Verpackungsverklebungen. Geeignet sind insbesondere mehrstufig reaktiv aushärtende Kleberkomponenten, die in einer ersten Reaktionsstufe radikalisch und/oder kationisch und in wenigstens einer nachfolgenden Reaktionsstufe unter Einwirkung von Feuchtigkeit abreagieren.

DE 198 58 694 A 1

Bei der Verpackung von Waren in Kartons, Faltschachteln und dergleichen – insbesondere zum Zweck des erleichterten Transports, der Lagerung und der Zulieferung – werden heute bei der Ausbildung des Kartonverschlusses in der Regel Schmelzklebstoffe eingesetzt, da sie aufgrund der schnellen Abbindemechanismen hohe Takt-Zahlen zulassen.

Ein Nachteil der heute üblicherweise eingesetzten konventionellen EVA-Schmelzklebstoffe besteht darin, daß die Wärmestandfestigkeit dieser Systeme relativ gering ist. Der entsprechende Klebverschluß erweicht und verliert seine feste Klebkraft bekanntlich bereits im Temperaturbereich von etwa 60 bis 70°C. Dieser Temperaturbereich wird aber bei Lagerung und Warentransport in solchen Kartonagenverpackungen, beispielsweise in den heißen Sommerwochen, nicht nur erreicht sondern kann auch deutlich überschritten werden. Um den Nachteil der mangelhaften Wärmestandfestigkeit der genannten Schmelzklebstoffsysteme zu umgehen, werden heute unter anderem Schmelzklebstoffe auf Polyamidbasis eingesetzt. Zwar ist ihre Wärmestandfestigkeit mit Temperaturen bis in den Bereich von 85 bis 90°C höher, ihre Verarbeitung ist aber deutlich aufwendiger höherer Schmelzviskositäten im Verklebungsschritt.

Die im nachfolgenden geschilderte technische Lösung des hier angesprochenen Problembereiches im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre geht von der folgenden Konzeption aus: Die Vorteile eines niedrig-viskosen Schmelzklebers mit hinreichender Haftfestigkeit unmittelbar nach dem Karton- bzw. Schachtelverschluß – und damit die primäre Haftfestigkeit – sollen erhalten bleiben. Gleichzeitig will die Erfindung aber die Möglichkeit schaffen, eine deutlich erhöhte Wärmestandfestigkeit – und damit eine deutlich verbesserte sekundäre Haftfestigkeit – für mögliche spätere Temperaturbeanspruchungen der Verklebung sicherzustellen.

Die technische Lösung dieser Aufgabe im erfindungsgemäßen Sinne geht von der heute auch im großtechnischen Einsatz bekannten Möglichkeit aus, Reaktivkleber einzusetzen beziehungsweise mitzuverwenden, die im Stadium des Schmelzauftrags eine vergleichsweise niedere Viskosität aufgrund ihrer beschränkten Molekülgröße zeigen, und dann aber über eine in-situ stattfindende Abreaktion und die damit verbundene Molekülvergrößerung zu einer deutlich erhöhten Wärmestandfestigkeit und damit zu der angestrebten verbesserten sekundären Haftfestigkeit führen.

Gegenstand der Erfindung

Erfindungsgegenstand ist dementsprechend die Verwendung von Strahlen-härtbaren und/oder Feuchtigkeits-härtenden Reaktivkleber-Komponenten in lösungsmittelfreien Schmelzklebern für den vereinfachten und gebrauchssicheren Verschluß von Kartonagenverpackungen und Faltschachteln mit hoher Wärmestandfestigkeit der Verpackungsklebung.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Handelns können insbesondere Wärmestandfestigkeiten der abreagierten Verklebungen oberhalb 70°C und vorzugsweise von wenigstens 85 bis 90°C eingestellt werden.

Einzelheiten zur erfindungsgemäßen Lehre

Das heutige Fachwissen und der zugehörige druckschriftliche Stand der Technik beschreibt eine Vielzahl von Möglichkeiten zu Aufbau, Abreaktion und Einsatz von Reaktivklebern beziehungsweise der Mitverwendung von reaktiven Komponenten in Klebersystemen. Die erfindungsgemäße Lehre wählt aus diesem großen Bereich des einschlägigen Fachwissens zwei Mechanismen für die Härtung des primär aufgetragenen niedrig-viskosen Klebstoffes aus. Dabei kann im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre das angestrebte Ziel der letztlich erhöhten Wärmestandfestigkeiten über nur einen der ausgewählten Reaktionsmechanismen eingestellt werden. Insbesondere ist es aber auch möglich beide Reaktionsmechanismen miteinander zu verbinden. Hierdurch kann eine Optimierung des Gesamtprozesses stattfinden, der insbesondere niedere Viskositätswerte des Schmelzklebers im Applikationsschritt bei gleichwohl hinreichenden primären Haftfestigkeiten ermöglicht, gleichzeitig aber durch Abreaktion der aufgetragenen reaktiven Klebermasse die angestrebte hohe Wärmestandfestigkeit erreicht.

Die beiden getrennt oder gemeinsam in der Molekülstruktur der härtbaren Schmelzkleberkomponenten zum Einsatz kommenden Reaktionsmechanismen sind einerseits die Abreaktion und damit Aushärtung unter Molekülvergrößerung durch Strahleneinwirkung, insbesondere durch Einwirkung von UV-Licht, sowie die Feuchtigkeitshärtung. Dabei kann durch Auswahl geeigneter Molekülstrukturen eine einstufige Abreaktion und/oder eine mehrstufige Abreaktion reaktiv aushärtender Kleberkomponenten sichergestellt werden. Durch Strahlungseinwirkung auf den entsprechend reaktiv ausgestalteten Schmelzkleber kann eine vergleichsweise rasche Molekülvergrößerung ausgelöst werden. Demgegenüber ist die Feuchtigkeitshärtung üblicherweise ein vergleichsweise langsamerer Reaktionsablauf im Sinne der angestrebten Molekülvernetzung. Bevor auf Einzelheiten im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre eingegangen wird, ist zum Verständnis des erfindungsgemäßen Handelns der folgende zusätzliche Aspekt zu berücksichtigen:

Die erfindungsgemäße Lehre schafft die Möglichkeit Schmelzkleber beziehungsweise Schmelzkleber enthaltende Systeme in einem derart erhöhten Temperaturbereich in den Auftragsvorgang, beispielsweise bei der Kartonagenverpackung einzubringen, daß in diesem Temperaturbereich an sich keine hinreichende primäre Haftfestigkeit der Verklebung sichergestellt ist. Durch die unmittelbar eintretende Abkühlung des Klebers auf der nicht vorgeheizten Feststofffläche kann aber eine so starke Temperaturabsenkung des frisch aufgetragenen Klebers im Verklebungsbereich sichergestellt werden, daß hier wenigstens primär hinreichende Haftfestigkeit der Verklebung sichergestellt ist. Über dieses Element der Absenkung der Klebertemperatur in der Primärphase kann also zusätzlich zu den reaktiv gesteuerten Veränderungen der Haftfestigkeit durch Strahlungseinwirkung und/oder durch Abreaktion unter Feuchtigkeitseinwirkung eine weitere Optimierung im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns erfolgen.

Angaben zum geeigneten Aufbau erfindungsgemäß einzusetzender Reaktiv-Schmelzkleber-Komponenten werden nachfolgend im einzelnen gebracht. Vorab sei aber für das erfindungsgemäße Handeln klargestellt: Die erfindungsgemäße Lehre eröffnet die Möglichkeit im Temperaturbereich oberhalb 60 bis 100°C niedrig-viskose Schmelzkleber einzusetzen. Bevorzugte Temperaturen beim Auftrag des Schmelzklebers können im Bereich von 70 bis 200°C und insbe-

sondere im Bereich von 100 bzw. 120 bis 160°C liegen. Im Bereich der Auftragstemperatur können weiterhin durch geeignete Wahl der reaktiven Komponenten niedere Schmelz-Viskositätswerte eingestellt werden, die beispielsweise im Bereich von 100 bis 10 000 mPas (Brookfield) und insbesondere im Bereich von 500 bis 7000 mPas festgelegt werden können. Die hinreichende primäre Haftfestigkeit zum Kartonverschluß im Rahmen der heute üblichen großtechnischen Prozeßtechnik ist gleichwohl sicherzustellen. Die sekundäre Haftfestigkeit der abreagierten Klebverbindung läßt sich, wie schon zuvor angegeben, in sicherer Weise auf Wärmestandfestigkeiten oberhalb 70°C und vorzugsweise auf Werte von wenigstens 85 bis 90°C einstellen.

Im nachfolgenden wird auf bevorzugte Reaktivsysteme für die Ausbildung der erfindungsgemäß einzusetzenden Strahlen-härtbaren und/oder Feuchtigkeithärtenden Reaktivkleber-Komponenten eingegangen. Hier gilt im einzelnen:

Strahlen-härtbare Schmelzkleberkomponenten

Die heutige Technologie unterscheidet hier in der praktischen Anwendung insbesondere zwei Reaktionsklassen beziehungsweise -typen, die einerseits strukturbedingt und andererseits durch Auswahl geeigneter Photoinitiatoren gekennzeichnet sind:

Die durch Bestrahlung und insbesondere durch UV-Bestrahlung auf radikalischem Wege härtbaren Systeme sowie Die über einen kationischen Mechanismus härtbaren Systeme.

Zum einschlägigen druckschriftlichen Stand der Technik sei lediglich beispielhaft verwiesen auf die folgenden Veröffentlichungen: G. L. Bassi et al. "Photoinitiators Of Polymerization: Recent Developments And Evolution" in Journal of Radiation Curing, July 1987, 18-26 sowie A. Battermann "UV-härtende Epoxide öffnen Türen zu neuen Anwendungen", Adhäsion 1991, Heft 11, 38/39.

Stand der Technik sind insbesondere auf radikalischem Wege UV-härtbare Klebstoffe auf Acrylatbasis. Vorgebildete Oligomer- bzw. Polymerverbindungen sind hier mit radikalisch reaktionsfähigen Gruppen ausgerüstet, wobei insbesondere endständig und/oder seitenständig angebundene (Meth)acrylatreste wichtige Vertreter sind. Über die Funktionalität der möglichen radikalischen Reaktion, die Auswahl der oligomeren und/oder polymeren Grundmoleküle nach Art und Menge – bezogen insbesondere auf die chemische Grundstruktur und das mittlere Molekulargewicht des Grundmoleküls – wird Einfluß auf die letztlich gebildeten Klebereigenschaften genommen. Wichtig ist hier für die konkrete Ausgestaltung des Verklebungsvorganges die bekannte Tatsache, daß die radikalisch initiierte Reaktion im Sekundenbereich durch geeignete Belichtung und Wahl der Photoinitiatoren vorgenommen werden kann, daß jedoch eine weitere Reaktion im Dunkelbereich nicht stattfindet.

Für die praktische Anwendung der hier betroffenen härtbaren Klebstoffklasse muß das kein Hemmnis sein. Die Erfindung sieht beim Einsatz der hier betroffenen radikalisch reaktiven Klebstoffklasse vor, gleichzeitig mit dem Kleberauftrag und/oder im unmittelbaren Anschluß daran die radikalische Reaktionsauslösung durch geeignete Strahlungseinwirkung und hier insbesondere durch UV-Belichtung auszulösen. Der im Rahmen großtechnischer Verfahren zur Verfügung stehende Zeitraum des Kartonverschlusses läßt eine hinreichende Härtung von Klebstoffen der hier angesprochenen Art zu. In das üblicherweise voll automatisierte Verfahren des Klebstoffauftrages und des nachfolgenden Kartonverschlusses ist lediglich hier die Einwirkung der reaktionsauslösenden Bestrahlung zusätzlich vorzusehen. Die Auswahl und die Zusammensetzung des Klebers bzw. des Klebergemisches ist dabei den erfindungsgemäßen Parametern anzupassen: Der Auftrag des radikalisch reaktiven UV-härtenden Schmelzklebers erfolgt im Stadium des noch nicht abreagierten Klebereinsatzmaterials, das sich durch seine niedere Viskosität auch in Abwesenheit von Lösungsmitteln kennzeichnet. Vor dem Fügen der miteinander zu verklebenden Kartongenteile findet die Molekülvergrößerung durch radikalische Abreaktion unter Ausbildung der angestrebten sekundären Haftfestigkeit und Erhöhung der Wärmestandfestigkeit des Klebers statt. Selbstverständlich ist durch geeignete Wahl des Reaktivklebers nach Art und Menge seiner Komponenten sicherzustellen, daß auch die UV-bestrahlte Kleberschicht bei Applikationstemperatur der Fügung hinreichende Haftklebrigkeit besitzt. Insoweit kann auf das allgemeine Fachwissen verwiesen werden.

Der zweite Typ der Strahlenhärtung basiert auf der durch Auswahl geeigneter Photoinitiatoren und geeigneter Reaktivgruppen in dem primär zum Einsatz kommenden Kleber beziehungsweise Klebergemisch und sieht die Abreaktion über den kationischen Mechanismus vor. Die zuvor genannte Literatur gibt hier ausführliche Informationen. Klebstoffe der hier betroffenen Art enthalten als Reaktivkomponenten nach dem heutigen Wissensstand entweder härtbare Epoxidgruppen und/oder basieren auf Vinyletherbasis als Reaktivgruppe. In an sich bekannter Weise können auch diese für die kationische Abreaktion wesentlichen Elemente an den für den Klebstoffsektor brauchbaren oligomeren und/oder polymeren Grundmolekülen vorgesehen beziehungsweise angebunden werden. Die kationische Abreaktion benötigt zwar einen längeren Zeitraum als die radikalische Abreaktion, hier ist für das erfindungsgemäße Anwendungsgebiet jedoch hilfreich, daß grundsätzlich eine Nachhärtung im Dunklen möglich ist und noch dazu durch Wärmezufuhr wesentlich beschleunigt werden kann. Es leuchtet sofort ein, daß gerade auch dieser Typ von Reaktivharzen für die technischen Gegebenheiten des erfindungsgemäß betroffenen Anwendungsgebietes besonders geeignet sein kann.

Feuchtigkeits-härtende Reaktivkleber

Feuchtigkeits-härtende Klebstoffe benötigen keinen Einsatz einer Strahlenquelle zur Reaktionsauslösung unter Molekülvergrößerung. Reaktionsauslöser ist hier die immer in gewissem Ausmaß vorliegende Luftfeuchte, die auch nach Fügen der mit dem Klebstoff verbundenen Verpackungsteile auf die Klebstoffmasse einwirkt und ihre Abreaktion auslöst. Zu berücksichtigen ist dabei allerdings, daß diese Feuchtigkeits-initiierte Härtung im Vergleich zu den zuvor diskutierten Strahlen-initiierten Härtungsvorgängen vergleichsweise langsam abläuft.

Die in der Praxis entscheidende Reaktivgruppe für eine solche Feuchtigkeithärtung ist bekanntlich die freie Isocyanatgruppe, die in den zum Einsatz kommenden oligomeren beziehungsweise polymeren Grundmolekülen in an sich bekannter Weise vorgesehen ist. Das Ausmaß der Isocyanat-Funktionalität ist dabei mitbestimmend für die Eigenschaften des letztlich ausgehärteten Klebers. Rein Isocyanat-basierte und damit rein Feuchtigkeits-härtende Klebstoffe sind Han-

delsprodukte des einschlägigen Standes der Technik.

Mehrstufig und insbesondere zweistufig aushärtende Klebstoffsysteme

- 5 Das heutige Fachwissen gibt umfangreiche Informationen über mehrstufig und dabei insbesondere nach unterschiedlichen Reaktionsmechanismen aushärtende Klebersysteme. Verwiesen sei in diesem Zusammenhang beispielsweise auf die DE 40 41 753 und die darin zitierte Literatur. Venenriesen wird in diesem Zusammenhang insbesondere auf die Veröffentlichung S. Peeters et al. "OVERVIEW OF DUAL CURE POSSIBILITIES IN UV COATINGS" POLYMERS PAINT COLOUR JOURNAL 179 (1989), 304–309. Entsprechende Systeme sind beispielsweise auch beschrieben in der DE-OS 29 13 676.

Die Anwendung solcher mehrstufigen Reaktivsysteme, aber auch die Anwendung der eingangs zitierten Strahlungshärtenden und/oder Feuchtigkeits-härtenden Reaktivsysteme für den bestimmten erfindungsgemäßen Einsatzzweck ist jedoch nach Wissen der Anmelderin nicht Stand der Technik.

- Im Rahmen der Erfindung kann der Einsatz gerade solcher mehrstufig abreagierenden Reaktivkleber beziehungsweise Klebergemische besonders interessant sein. Die nachfolgenden nur kurz zusammengefaßten Informationen zu besonders bevorzugten Mehrstoffgemischen finden sich in ausführlicher Darstellung in den älteren deutschen Patentanmeldungen der Anmelderin gemäß amtlicher Aktenzeichen 198 00 676.4 und 197 54 926.8 (H 3077 und H 3075), deren Offenbarungsgehalt hiermit ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Erfindungsoffenbarung gemacht wird. Besonders geeignete und interessante Kleber beziehungsweise Mehrkomponentenklebergemische können somit den nachfolgenden Definitionen entsprechen:

Es wird mit Schmelzklebern gearbeitet, die reaktive Binderkomponenten der nachfolgenden Art – bevorzugt zusammen mit Photoinitiatoren – enthalten:

- Binderkomponente (A): mehrstufig abreagierende Makro-Monomerverbindungen (mehrfunktionelle Makromere), die in ihrer Molekülstruktur olefinisch ungesättigte radikalisch reaktive Gruppen zusammen mit feuchtigkeitshärtenden Isocyanatgruppen aufweisen. Dabei können ausgewählte bestimmte Makromerverbindungen oder auch Abmischungen unterschiedlicher Makromerverbindungen dieser Art zum Einsatz kommen. In dieser Weise kann Einfluß auf wichtige Anwendungsparameter – z. B. Viskosität, Abbindegeschwindigkeit und dergleichen – genommen werden.

- Bevorzugt können weiterhin in Abmischungen mit der bzw. den Binderkomponente(n) (A) ein- und/oder bevorzugt multifunktionelle radikalisch reaktive Mischkomponenten – nachfolgend als Binderkomponente(n) (B) bezeichnet – mitverwendet werden, die von Isocyanatgruppen frei und dabei insbesondere radikalisch bifunktionell ausgebildet sind.

- Grundsätzlich kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, Binderkomponenten – insbesondere der Art (A) – einzusetzen, deren Makromerstruktur Oligourethanbasiert ist und die – im statistischen Mittel – im Makromer-Molekül wenigstens eine Isocyanatgruppe bei gleichen, bevorzugt aber geringeren Anteilen an radikalisch reaktiven olefinisch ungesättigten Gruppen aufweisen. In weiterhin bevorzugten Abmischungen kommen die Binderkomponenten (A) und (B) in solchen Mengen zum Einsatz, daß die Binderkomponente(n) (A) den überwiegenden Anteil, vorzugsweise ≥ 60 bis 70 Gew.-% ausmacht und insbesondere der Anteil an Binderkomponente(n) (A) in seiner Abmischung mit Binderkomponente(n) (B) im Bereich von 80 bis 99,5 Gew.-% liegt – Gew.-% hier jeweils bezogen auf die Mischung der Binderkomponenten (A) und (B). Dabei können Binderkomponenten (A) bevorzugt sein, die aus Isocyanat-terminierten, bevorzugt kettenförmigen Oligourethanen durch Umsetzung mit wenigstens eine OH-Gruppe enthaltenden (Meth)acrylaten hergestellt worden sind.

- Zur Einstellung der eingangs genannten erfindungsgemäß bevorzugten niederen Viskositäten des Schmelzklebers im Bereich der Auftragstemperatur – 100 bis 10 000 mPas, insbesondere 500 bis 7000 mPas – kann die Einschränkung der mittleren Molekulargewichte der Binderkomponenten zu (A) und (B) wichtig sein. Bevorzugt sind hier Molekulargewichte der Komponente(n) (A) von 700 bis 15 000 und insbesondere Werte im Bereich von etwa 1000 bis 11 000. Bei Mitverwendung von Binderkomponenten (B) sind Vertreter dieser Kategorie bevorzugt, deren mittleres Molekulargewicht im Bereich bis maximal 5000 und insbesondere bis maximal 100 bis 2000 liegt. Als Binderkomponente (B) sind besonders Di- oder höherfunktionelle Acrylat- oder Methacrylatester geeignet. Umfaßt sind damit beispielsweise Ester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyolen oder (Meth)acrylatester von Polyetheralkoholen.

- Die hohe Flexibilität in der Anpassung der in der jeweiligen Arbeits- bzw. Anwendungsstufe erwünschten optimierten Stoffparameter des Schmelzklebstoffes wird gerade durch Mehrkomponentensysteme der geschilderten Art ermöglicht bzw. gefördert. So kann beispielsweise eine Binderkomponente (B) als Reaktiv-Verdünnung bei der Herstellung und in Abmischung mit Komponente(n) (A) zum Einsatz kommen. Ebenso können unterschiedliche Komponenten (A) – im Sinne von Abmischungen (A1, A2) und gegebenenfalls weiteren Komponenten dieser Art – entsprechende optimierte Anpassungen an den Anforderungskatalog der Klebereigenschaften sicherstellen.

- Wird mit Klebersystemen gearbeitet die den Einsatz von Strahlenquellen erfordern, gelten die folgenden Angaben: Zur Förderung der gegebenenfalls partiellen radikalischen Abreaktion eignet sich insbesondere der Einsatz von UV-Bestrahlung in Kombination mit der einschlägigen Fachwelt gekannten Initiatoren beziehungsweise Katalysatoren. Zahlreiche Photoinitiatoren der hier betroffenen Art sind Handelsprodukte, in der Regel handelt es sich hierbei um Verbindungen die in der Lage sind bei Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von etwa 190 bis etwa 480 mit die radikalische Abreaktion olefinisch ungesättigter Doppelbindungen bzw. die zuvor erwähnte kationische Reaktion zu initiieren. Aus dem Bereich der im Handel erhältlichen Photoinitiatoren seien lediglich beispielhaft im nachfolgenden eine Reihe entsprechender Produkte zitiert:

- Benzophenon, Campherchinon, Quantacure (Hersteller: International Bio-Synthetics), Kayacure MBP (Hersteller: Nippon Kayaku), Esacure BO (Hersteller: Fratelli Lamberti), Trigonal 14 (Hersteller: Akzo), Photoinitiatoren der Irgacure®, Darocure® oder Speedcure®-Reihe (Hersteller: Ciba-Geigy, unter anderem Namen auch erhältlich von BASF, Fratelli Lamberti und Kawaguchi), Darocure® 1173 und/oder Fi-4 (Hersteller: Eastman). Insbesondere geeignet sind darunter Irgacure® 651, Irgacure® 369, Irgacure® 184, Irgacure® 907, Irgacure® 1850, Irgacure® 1173 (Darocure® 1173), Irgacure®

1116, Speedcure® EDB, Speedcure® ITX, Irgacure® 784 oder Irgacure® 2959, Lucirin TPO®, Lucirin BDK (Hersteller BASF) oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

Bei der zuvor erwähnten möglichen Mitverwendung von kationisch reaktiven Binderkomponenten als Bestandteil der erfindungsgemäßen Klebstoffgemische werden hier übliche Fotoinitiatoren mitverwendet, die unter Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung, insbesondere unter Lichteinwirkung, Lewis- oder Brönstedt-Säuren erzeugen. Entsprechende Fotoinitiatoren auf Basis komplexer Oniumverbindungen können hier bevorzugt sein. Auch hier kann auf das allgemeine Fachwissen verwiesen werden.

Gewünschtenfalls können aber auch Katalysatoren für eine Beschleunigung der Polyurethan-Reaktion – d. h. zur Beschleunigung der Aushärtung durch Einwirkung von Feuchte – zum Einsatz kommen. Als Beispiele seien hier genannt: Aminverbindungen, beispielsweise Dimethylethanolamin, Triethylamin, N-Methylmorpholin, Dimethylcyclohexylamin, Triethyldiamin (DABCO), Tetramethylpropandiamin, Bis(2-dimethylaminoethyl)ether und Tetramethylhexamethyldiamin. Weitere bekannte Katalysatoren für die hier angesprochene Beschleunigung der Aushärtung sind Organometallverbindungen etwa von der Art Dibutylzinndilaurat, Zinn(II)caprylat oder Dibutylzinndiacetat.

Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäß eingesetzten Klebstoffe noch Zusatzstoffe enthalten, die am gesamten Klebstoff üblicherweise einen Anteil von bis zu etwa 49 Gew.-% ausmachen können. Geringere Anteile, beispielsweise bis zu etwa 30 bis 35 Gew.-% können hier bevorzugt sein.

Zu den im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren Zusatzstoffen zählen beispielsweise Weichmacher, Stabilisatoren, Antioxidantien, Farbstoffe oder Füllstoffe.

Als Weichmacher werden beispielsweise entsprechende Verbindungen auf Basis von Phthalsäure eingesetzt, insbesondere Diäthylphthalate, wobei Phthalsäureester bevorzugt sein können, die mit einem etwa 6 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen aufweisenden linearen Alkanol verestert worden sind. Andere geeignete Weichmacher sind beispielsweise entsprechende bekannte Verbindungen auf Basis Benzoat-, Adipat-Weichmacher und/oder Phosphat-Weichmacher, Derivate von Polyethyenglykolen, beispielsweise entsprechende Diphenyliether, flüssige Harzderivate, pflanzliche und tierische Öle wie Glycerinester von Fettsäuren und deren Polymerisationsprodukte.

Zu im Rahmen der Erfindung als Zusatzstoffe einsetzbaren Stabilisatoren oder Antioxidantien zählen gehinderte Phenole hohen Molekulargewichts, polyfunktionelle Phenole und schwefel- und phosphorhaltige Phenole. Weitere Stabilisatoren sind beispielsweise Vitamin C, Vitamin C-Acetat, Vitamin E und das entsprechende Vitamin E-Acetat, aber auch Butylhydroxytoluol (DHT). Im einzelnen kann hier auf das allgemeine Fachwissen verwiesen werden.

Weitere Zusatzstoffe können mit aufgenommen werden um bestimmte Eigenschaften zu variieren. Beispiele sind Farbstoffe wie Titandioxid, Füllstoffe wie Talkum, Ton und dergleichen. Gegebenenfalls können auch geringe Mengen an thermoplastischen Polymeren mitverwendet werden, beispielsweise Ethylenvinylacetat (EVA), Ethylmethacrylat und Ethylen-n-butylacrylatcopolymere, die dem Klebstoff gegebenenfalls zusätzliche Flexibilität, Zähigkeit und Stärke verleihen. Auch hier kann auf das allgemeine Fachwissen im Zusammenhang mit solchen Zusatzstoffen grundsätzlich verwiesen werden.

Im nachfolgenden sind Beispiele für das erfindungsgemäße Arbeitsprinzip dargestellt.

Beispiele

Die nachfolgenden Beispiele beschreiben die jeweils eingesetzten Rezepturen der Komponenten zur Klebstoffherstellung und anschließend Daten zur Austestung der Klebstoffeigenschaften, wobei einerseits sofort nach dem Verkleben eine Bestimmung der jeweiligen Schälfestigkeiten vorgenommen wird, andererseits die Wärmestandfestigkeit des jeweiligen Klebstoffgemisches unmittelbar nach Verklebung sowie nach einer siebentägigen Lagerung des verklebten Probekörpers bei Raumtemperatur unter offenen Bedingungen im Labor – d. h. unter Zutritt der üblichen Luftfeuchte – bestimmt wird.

Zur Herstellung der jeweils eingesetzten Klebstoffgemische gilt: Es wird eine mehrstufige Herstellung vorgesehen, die zunächst die Herstellung eines für das jeweilige Beispiel charakteristischen Präpolymeren und nachfolgend die Herstellung der Klebstoffformulierung unter Einsatz des jeweils betroffenen Präpolymeren zum Gegenstand hat. Im einzelnen gilt hier:

Herstellung der Präpolymere

In einer Rührapparatur werden die Polyolkomponenten sowie das Acrylatmonomer vorgelegt und anschließend das Diisocyanat zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf 80°C erhitzt, bis der theoretische NCO-Gehalt erreicht wird. Dann wird das hydrofunktionelle Acrylatmonomer zugegeben und die Reaktionsmischung solange auf 80°C gehalten, bis erneut der theoretische NCO-Gehalt erreicht ist.

Herstellung der Klebstoffformulierung

In einer Rührapparatur werden das Präpolymer und die weiteren Polyolkomponenten vorgelegt. Zu der homogenisierten, auf 40°C erwärmten Mischung werden die Diisocyanate gegeben und die Mischung auf 80°C erhitzt, bis der theoretische NCO-Gehalt erreicht ist. Dann wird das hydrofunktionelle Acrylatmonomer zugegeben und die Stoffmischung solange auf 80°C gehalten, bis erneut der theoretische NCO-Gehalt erreicht ist. Nach beendeter Reaktion wird der Fotoinitiator zugegeben, die Mischung homogenisiert und in lichtundurchlässige Behälter abgefüllt.

Beispiel 1 (Klebstoffformulierung)

Die Reaktionsmischung besteht aus folgenden Komponenten: 100,00 g Präpolymer 1 (s. nachfolgende Definition); 471,22 g Polyester 1 (OH-Zahl 140,5, Adipinsäure, Isophthalsäure, 1,2-Propylenglykol, Diethylenglykol); 100,00 g Po-

DE 198 58 694 A 1

lypropylenglykol 1 (OH-Zahl 267); 100,00 g Polypropylenglykol 2 (OH-Zahl 110); 0,33 g Phosphorsäure; 227,00 g 2,4-TDI (Toluylendiisocyanat) (Äquivalentgewicht 87); 82,00 g MDI (Diphenylmethandiisocyanat) (Äquivalentgewicht 125); 8,80 g 2-Hydroxyethylacrylat; 54,47 g Irgacure 651.

5 Präpolymer 1

200,0 g Polyethylenglykol-200-diacrylat; 200,0 g Polyester aus Adipinsäure/Hexandiol, Äquivalentgewicht OH 1934; 33,88 g MDI 4,4'-2,4'-Isomerengemisch, Äquivalentgewicht NCO 125; 15,72 g Hydroxyethylacrylat.

10 Beispiel 2 (Klebstoffformulierung)

Die Mischung besteht aus folgenden Komponenten: 25,00 g Präpolymer 2; 58,90 g Polyester 1 (OH-Zahl 140,5, Adipinsäure, Isophthalsäure, 1,2-Propylenglykol, Diethylenglykol); 58,90 g Polyester 2 (OH-Zahl 10, Adipinsäure, Isophthalsäure, Ethylenglykol, Diethylenglykol); 25,00 g Polypropylenglykol 1 (OH-Zahl 267); 25,00 g Polypropylenglykol 2 (OH-Zahl 110); 45,34 g 2,4-TDI (Äquivalentgewicht 87); 20,50 g MDI (Äquivalentgewicht 125); 2,37 g 2-Hydroxyethylacrylat; 13,05 g Irgacure 651.

Präpolymer 2

200,0 g Polyethylenglykol-200-diacrylat; 200,0 g Polyester aus Adipinsäure/Hexandiol, Äquivalentgewicht OH 1934; 33,88 g MDI 4,4'-2,4'-Isomerengemisch, Äquivalentgewicht NCO 125; 15,72 g Hydroxyethylacrylat; 0,13 g Phosphorsäure; 0,22 g Hydrochinon.

Beispiel 3 (Klebstoffformulierung)

Das nachfolgende Mehrkomponentengemisch ist ein Beispiel für einen kationisch härtenden Klebstoff. Die Mischung besteht aus folgenden Komponenten: 305,00 g Präpolymer 3; 13 g Polycaprolactontriol (OH-Zahl 310); 161 g Cyacure UVR 6105 (aliphatischer Epoxid-Reaktivverdünner); 20 g Cyacure UVI 6990 (als kationischer Initiator).

30 Präpolymer 3

50,0 g Polypropylenglykol 1 (OH-Zahl 267); 223,0 g Polyester aus Adipinsäure/Hexandiol, Äquivalentgewicht OH 1934; 32 g 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan. Die Austestung der Klebstoffformulierungen gem. Beispielen 1 bis 3 wird wie folgt vorgenommen:

35 Bestimmung der Schälfestigkeiten

Wellpappe-Streifen mit den Maßen 25 × 200 mm werden auf eine Länge von 150 mm mittels einer Rakel mit dem auf 70°C erwärmten zu untersuchenden Klebstoff in einer Dicke von 50 µm beschichtet. Anschließend erfolgt eine Belichtung der Klebstoffschicht mit einer UV-Lampe (HG-Mitteldrucklampe Ultrajet 100, Firma Köhler) für 5 Sekunden. Direkt im Anschluß an die Belichtung wurde ein unbeschichteter Pappstreifen deckungsgleich aufgebracht und mittels einer Presse mit einem Druck von 0,5 N/mm² verklebt. Sofort nach dem Verkleben erfolgte eine Bestimmung der jeweiligen Schälfestigkeiten in Anlehnung an DIN 53539 mittels einer Universalprüfmaschine der Firma Zwick, Typ 144501/00. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 100 mm/min. In allen Fällen wurde Papierriß beobachtet.

45 Bestimmung der Wärmestandfestigkeit (WSF)

Durchführung der Prüfung

50 Zwei jeweils mit einem Loch versehene Buchenholz-Probekörper mit den Maßen 100 · 25 · 4 mm werden verklebt und 7 Tage im Labor bei Raumtemperatur gelagert. Zur Bestimmung der WSF werden die verklebten Probekörper in den Umlufttrockenschrank (3301-14) gehängt und mit einem Gewicht von 1365 g belastet. Dann wird ein Temperaturprogramm durchlaufen:

- 55 1. Start bei 25°C
2. in 10 Minuten von 25°C auf 50°C aufgeheizt
3. in 5 Stunden von 50°C auf 200°C aufgeheizt
4. 20 Minuten bei 200°C halten
5. in 20 Minuten auf 25°C abkühlen.

60 Mittels Mikroprogrammgeber (3301/14) wird die Zeit in Sekunden angezeigt, bei der die Verklebung reißt und aus der sich die Temperatur der Wärmestandfestigkeit berechnen läßt.

65

Klebstoff	WSF sofort	WSF nach 7 Tagen RT
Beispiel 1	68°C	> 200°C
Beispiel 2	71°C	> 200°C
Beispiel 3	50°C	121°C

Patentansprüche

1. Verwendung von strahlenhärtbaren und/oder feuchtigkeitshärtenden Reaktivkleber-Komponenten in lösungsmittelfreien Schmelzklebern für den vereinfachten und gebrauchssicheren Verschuß von Kartonagenverpackungen und Faltschachteln mit hoher Wärmestandfestigkeit der Verpackungsverklebungen. 15
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 1-stufig und/oder mehrstufig reaktiv aushärtende Kleberkomponenten eingesetzt werden, die bevorzugt in einer ersten Reaktionsstufe radikalisch und/oder kationisch unter gleichzeitiger Molekülvergrößerung abreagieren.
3. Verwendung nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den wenigstens bei erhöhten Temperaturen nicht hinreichend haftfesten Schmelzkleber mit erhöhter Temperatur in den Verklebungsbereich aufträgt und hier eine wenigstens primär hinreichende Haftfestigkeit der Verklebung durch Temperaturabsenkung des Verklebungsbereiches und/oder durch die reaktiv initiierte Molekülvergrößerung sicherstellt. 20
4. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man bei und/oder nach dem Klebstoffauftrag durch Strahlungseinwirkung eine Abreaktion strahlungshärtbarer Kleberkomponenten unter Erhöhung der Haftfestigkeit auch bei erhöhten Temperaturen (sekundäre Haftfestigkeit) initiiert und dann die Verklebung fügt. 25
5. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Wärmestandfestigkeiten der abreagierten Verklebungen oberhalb 70°C und vorzugsweise von wenigstens 85 bis 90°C einstellt.
6. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man im Temperaturbereich oberhalb 60 bis 100°C niedrig-viskose Schmelzkleber einsetzt, dabei bevorzugt mit Auftragstemperaturen im Bereich von 70 bis 200°C arbeitet und bei Auftragstemperatur Brookfield-Viskositäten des Schmelzklebers im Bereich von 100 bis 10 000 mPas, insbesondere im Bereich von 500 bis 7000 mPas bevorzugt. 30
7. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß mit Schmelzklebern gearbeitet wird, die reaktive Binderkomponenten der nachfolgenden Art – bevorzugt zusammen mit Photoinitiatoren – enthalten:
 Binderkomponente (A1): mehrstufig abreagierende Makro-Monomerverbindungen (mehrfunktionelle Makromere), 35
 die in ihrer Molekülstruktur olefinisch ungesättigte radikalisch reaktive Gruppen zusammen mit feuchtigkeitshärtenden Isocyanatgruppen aufweisen und/oder
 Binderkomponente (A2): kationisch härtende Klebstoffe auf Epoxid- und/oder Vinyletherbasis.
8. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in Abmischung mit den Binderkomponenten (A1) ein- und/oder bevorzugt multifunktionelle radikalisch reaktive Mischkomponenten Binderkomponente(n) 40
 (B) mitverwendet werden, die von Isocyanatgruppen frei und insbesondere radikalisch bifunktionell ausgebildet sind.
9. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Binderkomponenten (A1) eingesetzt werden, deren Makromerstruktur Oligourethan-basiert ist und dabei – im statistischen Mittel – im Makromeren-Molekül wenigstens eine Isocyanatgruppe bei gleichen, bevorzugt aber geringeren Anteilen an radikalisch reaktiven 45
 olefinisch ungesättigten Gruppen aufweisen.
10. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Binderkomponenten (A1) und (B) eingesetzt werden, deren radikalisch reaktive Gruppen – gewünschtenfalls unter Mitverwendung von Photoinitiatoren – durch kurzfristige Einwirkung von UV- oder Elektronenstrahlung zur Abreaktion befähigt sind.
11. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß Abmischungen von Binderkomponenten 50
 (A1) und (B) zum Einsatz kommen, in denen die Binderkomponente (A1) den überwiegenden Anteil, vorzugsweise ≥ 60 bis 70 Gew.-% ausmacht und insbesondere der Anteil an Binderkomponente (A1) in seiner Abmischung mit Binderkomponente(n) (B) im Bereich von 80 bis 99,5 Gew.-% liegt – Gew.-% jeweils bezogen auf die Mischung der Binderkomponenten (A1) und (B).
12. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß Binderkomponenten (A1) eingesetzt werden, die aus Isocyanat-terminierten, bevorzugt kettenförmigen Oligourethanen durch Umsetzung mit wenigstens 55
 eine OH-Gruppe enthaltenden (Meth)acrylaten hergestellt worden sind.
13. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Binderkomponenten (A1) mittlere Molekulargewichte im Bereich von 700 bis 15 000, vorzugsweise im Bereich von etwa 1000 bis 11 000 aufweisen, während bei Mitverwendung von Binderkomponenten (B) deren mittleres Molekulargewicht vorzugsweise im Bereich bis maximal 5000, insbesondere bis maximal 100 bis 2000 liegt. 60
14. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß bei Mitverwendung von kationisch reaktiven Binderkomponenten (A2) Photoinitiatoren mitverwendet werden, die unter Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung, insbesondere unter Lichteinwirkung, Lewis- oder Brönstedt-Säuren erzeugen, wobei hier entsprechende Photoinitiatoren auf Basis komplexer Oniumverbindungen bevorzugt sind. 65
15. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zusammen mit mindestens einem Photoinitiator durch UV- oder stärkere elektromagnetische Strahlungen vernetzbare Polymere als Reaktivkleber eingesetzt werden, die bevorzugt bei Verarbeitungstemperatur eine Viskosität von 100 bis 10 000 mPas aufweisen, wobei ins-

DE 198 58 694 A 1

besondere Polymerverbindungen auf Basis von aliphatischen Epoxiden oder Acrylat-modifizierte Polymere eingesetzt werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65